

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-083080
(43)Date of publication of application : 31.03.1998

(51)Int.Cl. G03F 7/075
C08K 5/3432
C08L 83/06
G03F 7/004
G03F 7/038
G03F 7/38
G03F 7/40
H01L 21/027
H01L 21/312

(21)Application number : 09-164602
(22)Date of filing : 20.06.1997

(71)Applicant : DOW CORNING ASIA KK

(72)Inventor : TAKEUCHI KASUMI
BRIAN ROBERT HARKNESS
TACHIKAWA MAMORU

(30)Priority

Priority number : 08165950 Priority date : 26.06.1996 Priority country : JP

(54) ULTRAVIOLET-CURING COMPOSITION AND CURED BODY PATTERN FORMING METHOD USING THE SAME

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable curing with a low intensity UV under mild post-curing condition, by incorporating a base generating material that generates a base by the action of UV and specified polymer molecules having hydroxyl groups bonded to Si and readily causing condensation reaction by the action of the base.

SOLUTION: This ultraviolet-curing compsn. contains 0.01-20wt.% base generating material that generates a base by the action of UV and silicone polymer molecules having siloxane groups and a skeleton structure represented by the formula $(R_2SiO_2/2)_a(RSiO_3/2)_1-a$, wherein (a) is 0-0.5 and R is a monoradical selected from among 1-8C satd. or unsatd. hydrocarbon groups which may contain at least one atom such as O, N or Cl. The base generating material is, e.g. 4-(o-nitrophenyl) dihydropyridine. This compsn. is cured by irradiation with UV.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-83080

(43)公開日 平成10年(1998)3月31日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 F 7/075	5 1 1		G 03 F 7/075	5 1 1
C 08 K 5/3432			C 08 K 5/3432	
C 08 L 83/06			C 08 L 83/06	
G 03 F 7/004	5 0 3		G 03 F 7/004	5 0 3 B
7/038	6 0 1	7055-2H	7/038	6 0 1

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平9-164602	(71)出願人	000109185 ダウ コーニング アジア株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目1番3号
(22)出願日	平成9年(1997)6月20日	(72)発明者	竹内 香須美 神奈川県秦野市室町8番34号 サンヒルズ 室町111 202号
(31)優先権主張番号	特願平8-165950	(72)発明者	ブライアン ロバート ハークネス イギリス国, シーエフ71 7イーエー, エ ス. グラモーガン, カウブリッジ, ヒルサ イド ドライブ 53
(32)優先日	平8(1996)6月26日	(72)発明者	立川 守 神奈川県伊勢原市東大竹2丁目20番地11
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人	弁理士 石田 敬 (外3名)

(54)【発明の名称】 紫外線硬化性組成物およびこれを用いた硬化物パターンの形成方法

(57)【要約】

【課題】 低い強度の紫外線による硬化が可能で、かつ耐熱性を有する硬化物を与える放射線硬化性組成物、及びこれを用いた硬化物パターン製造方法を提供する。

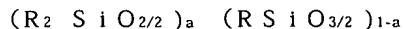
【解決手段】 紫外線の作用により塩基を発生する特定の塩基発生物質と、この塩基の作用で縮合しシロキサン結合を形成するシロキサン基含有シリコーン重合体分子からなる硬化性組成物。この組成物に紫外線を照射して硬化させる。この紫外線照射時に上記組成物の被膜と放射線源の間にマスクを置き、未硬化の組成物を溶解除去してパターンを形成し、この残存部分を加熱し、パターン硬化物を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ) 紫外線の作用により塩基を発生する塩基発生物質と、

(ロ) この塩基の作用で脱水縮合するシラノール基 (S₁-OH) とを含有するシロキサン組成物であって、

(イ) の塩基発生物質がN-置換4-(o-ニトロフェ



(式中、aは0以上で、0.5以下の数、R₂SiO_{2/2} およびRSiO_{3/2} 中のRは独立に少なくとも1個の酸素、窒素、塩素、ケイ素、フッ素から選ばれる原子を含んでもよい炭素数1から8の飽和又は不飽和の炭化水素基から選ばれるモノラジカルである。R₂SiO_{2/2} のケイ素原子に結合している2価の酸素原子のうち少なくとも1つは、他のケイ素に結合してシロキサン結合を形成しているが、残りの酸素原子は他のケイ素に結合してシロキサン結合を形成しても、メチルあるいはエチル基に結合してアルコキシ基を形成しても、水素に結合してシラノール基を形成してもよい。R₂SiO_{3/2} のケイ素原子に結合している2価の酸素原子のうち少なくとも1つは、他のケイ素に結合してシロキサン結合を形成しているが、残りの酸素原子は他のケイ素に結合してシロキサン結合を形成しても、メチルあるいはエチル基に結合してアルコキシ基を形成しても、水素に結合してシラノール基を形成してもよい。ただし、少なくとも1個のシラノール基を有しているRSiO_{3/2} が重合体分子中の全ケイ素の10モル%以上をしめる。

【請求項2】 前記(ロ)の重合体が、(i) (RSiO_{3/2})のみでなっておりRがメチル、エチル、プロピル、3,3,3-トリフルオロプロピル、n-ブチル、n-ヘキシル、n-オクチル、ビニル、アリル、5-ヘキセニルより選ばれるもので、少なくとも1個のシラノール基を有しているRSiO_{3/2} が重合体分子中の全ケイ素の10モル%以上を占めるもの、(ii) (RSiO_{3/2})のみでなっておりRがイソプロピル、フェニル、メタートリル、パラートリルより選ばれるもので、少なくとも1個のシラノール基を有しているRSiO_{3/2} が重合体分子中の全ケイ素の40モル%以上を占めるもの、および(iii) (R₂SiO_{2/2})_a (RSiO_{3/2})_{1-a} (ただし、aは0.2以上0.5以下の数) で表される重合体分子 (ここでR₂SiO_{2/2} のRは独立にフェニル基、メチル基から選ばれたものであり、RSiO_{3/2} のRはメチル基、フェニル基から選ばれたもので、少なくとも1個のシラノール基を有するRSiO_{3/2} が重合体分子中の全ケイ素の15モル%以上を占めるもの)、から選ばれるものよりなる請求項1の紫外線硬化性組成物。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の硬化性組成物のコーティングを、0℃から100℃の間の温度において、紫外線で照射した後に100℃から400℃の温度

ニル) ジヒドロピリジン類から選ばれたものであり、これが前記組成物の全重量に対し、0.01~20%の範囲で含まれ、

(ロ) の重合体分子の平均組成が下記の一般式で示される、ことを特徴とする紫外線硬化性組成物。

(1)

で後処理(加熱、常温での放置)により、硬化物を形成する方法。

【請求項4】 請求項1又は2に記載の硬化性組成物のコーティングを、0℃から100℃の間の温度において、遮蔽パターン(マスク)を介して、紫外線で照射し、その後、0℃から250℃の温度で後処理(加熱下または常温下での放置)をしたのち、これを無機あるいは有機の溶剤に接触させることにより未硬化の硬化性組成物を溶解除去し(現像)、さらに50℃から400℃の間の温度で加熱し架橋反応を促進させ、よってフォトマスクのネガティブに対応する硬化物パターンを形成する方法。

20 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、例えば半導体装置の絶縁膜などの製造に使用される紫外線硬化性ケイ素含有樹脂組成物と、その硬化方法及びこれを利用したパターン形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ケイ素に直接結合した水酸基(シラノール)が酸あるいは塩基の存在下容易に縮合反応を起こし、シロキサン結合を形成することは周知の事実である。(Chemistry and Technology of Silicones, P.211-216)

30 【0003】 紫外線の照射により酸を発生する酸発生物質を用い、このようにして生成した酸の触媒作用によりシラノールの縮合反応を引き起こし、これによって、シロキサン重合物の硬化を行なう方法がある。具体的には、紫外線の作用により酸を発生する物質と特定のシロキサンの組み合わせによるケイ酸ガラス薄膜の製造方法(特開平6-80879, Jpn.J.Appl.Phys.Vol.32(1993) pp.6052-6058)を例示することができる。

40 【0004】 さらに、最近、活発に研究されている技術に、紫外線の照射により塩基を発生する塩基発生物質を用いてシラノールの縮合を促し、よって硬化反応を図ろうとする研究がある。具体的には、ポリ(シルセスキオキサン)あるいはポリ(シルセスキオキサン)とテトラフェノキシシランよりなる組成物を硬化させる例(特開平6-148887号公報)、シロキサンポリマーと塩基発生物質よりなる硬化性組成物の例(特開平6-273936号公報)及びアルカリ可溶性シロキサンポリマーと光塩基発生剤を用いる例(特開平6-148895号公報)がある。これらのうち、第一の例の技術に於て

は、光により発生するアミン化合物によるポリ（シルセスキオキサン）の硬化反応では感度（D 50：現像残膜率 50% 照射量）は、25 mJ/cm² であり、四官能性シランモノマーを加えた系においても 60 mJ/cm²（いずれも 254 nm における値）と報告されている。第二の報告に示された例では、感度（D 50）の報告はないが、硬化に要した照射量は 100 mJ/cm² から 300 mJ/cm² (365 nm) である。第三の例では 600 から 1500 mJ/cm² (365 nm) の紫外線により有機カーバメイトを分解し、発生した有機アミンを触媒とする硬化を報告している。

【0005】これらの方法により架橋が生じた硬化部分は、未硬化の部分と比較し、一般に、溶媒への溶解性が大幅に減少するので、この性質を利用し、描画を行なうことができる。

【0006】

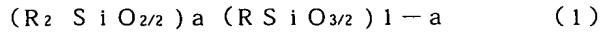
【発明が解決しようとする課題】これまでに報告されている紫外線の照射により塩基を発生する塩基発生物質を用いるシロキサン重合体の硬化方法に於ては、1) 光塩基性発生剤の感度が低いため長時間の紫外線照射を必要とする、2) 発生する塩基の硬化反応に対する触媒作用が低いため、多くのシラノール含有シリコーンレジンでは硬化が困難であり、そうでない場合も高温長時間のポストペークを必要とするという問題がある。

【0007】本発明は上記の問題点を克服するためになされたものであり、低い強度の紫外線および穏やかなポストペーク条件での硬化が可能な紫外線硬化性組成物およびその硬化方法、さらに、これを利用したパターン形成方法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】この発明の目的を達成するため、本発明に係る発明者は鋭意検討を重ね以下の発明に達した。即ち、本発明の第1の態様は紫外線の作用により塩基を発生する塩基発生物質と、その塩基の作用で容易に縮合反応を起こすケイ素結合水酸基（シラノール基）を有する特定の重合体分子を含む硬化性組成物である。この組成物に紫外線を照射することにより、塩基性化合物を発生させ、もし、シラノール縮合反応が十分速い場合には常温で、そうでない場合には、縮合反応を促進させるため、適当に高められた温度で加熱することによりこの組成物の硬化を達成することができる。

【0009】第1の態様の硬化性組成物において紫外線の作用により塩基を発生する塩基発生物質は 4-(o-ニトロフェニル)ジヒドロピリジン類から選ばれた少なくとも 1 種とし、この塩基発生物質を硬化性組成物の全重量に対し、0.01～20% の範囲で含む。この組成物に紫外線を照射することにより発生する塩基は、シラ



【0014】具体的には、R₂SiO_{2/2} の R₂Si としてはジメチルシリレン、メチルフェニルシリレン、メ

ノール基 (OH) の縮合反応に関して触媒的に作用するため、塩基発生物質はその組成物中のシラノール基に対して触媒量添加されればよい。しかしながら、添加量が少な過ぎると、硬化反応が遅くなり、一方、添加量が多すぎると硬化前の組成物の物性が脆弱になったり、硬化後の組成物の物性が損なわれたりする。故に、硬化性組成物および硬化物の物性ならびに硬化速度を考慮すると前記塩基発生物質を硬化性組成物の全重量に対し、0.01～20%、好ましくは 0.1～10% の範囲で含むものがよい。

【0010】前記紫外線の作用により塩基を発生する塩基発生物質を具体的に例示すると、4-(o-ニトロフェニル)ジヒドロピリジン化合物でジヒドロピリジンの1位がアルキル基、アルケニル基あるいはアラルキル基で置換されているものである。

【0011】これらの塩基発生物質のうち、製造、取り扱いの容易さ、および光分解性のよさを考慮すると、4-(o-ニトロフェニル)ジヒドロピリジン類のうちジヒドロピリジンの1位にメチル基、エチル基、n-ブロピル基、n-ブチル基、アリル基、3-ブチニル基及びベンジル基から選ばれた基が、3位と5位にメトキシカルボニル基あるいはエトキシカルボニル基が、そして2位と6位にメチル基およびエチル基から選ばれる置換基が結合しているものから選ばれるものが好適であり、これが組成物の 0.01 から 20 wt% 含まれるものがよい。

【0012】本発明の第1の態様の硬化性組成物において、前記ケイ素水酸基を有する重合体分子はその骨格構成が下記一般式 (1) で示されるシリコーン重合体分子である。式中、R₂SiO_{2/2}、および RSiO_{3/2} 中の R は独立に少なくとも 1 個の酸素、窒素、塩素、ケイ素、フッ素から選ばれる原子を含んでいてもよい炭素数 1 から 8 の飽和又は不飽和の炭化水素基から選ばれるモノラジカルである。R₂SiO_{2/2}、および RSiO_{3/2} 中のケイ素原子に結合している 2 倍の酸素原子のうち少なくとも 1 つは、他のケイ素に結合してシロキサン結合を形成しているが、残りの酸素原子は他のケイ素に結合してシロキサン結合を形成していても、水素に結合してシラノール基を形成していても、あるいは炭素数 1～2 のアルキル基に結合して、アルコキシ基を形成していてもよい。ただし、少なくとも 1 個のシラノール基を有している RSiO_{3/2} で R として上記酸素等を含んでいてもよい炭素数 1 から 8 の炭化水素基を有するものは全 RSiO_{3/2} の 10 モル% 以上である。一般式 (1) で表されるシリコーン重合体分子に於て 0.5 ≤ a ≤ 0 の範囲内にある。

【0013】

チルビニルシリレン、メチル (1,1,1-トリフルオロプロピル)シリレン、ジフェニルシリレン、フェニル

ビニルシリレンを挙げることができる。

【0015】 $RSiO_{3/2}$ のRとしてはメチル、ビニル、エチル、アリル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、トリフルオロプロピル、トリメチルシリルメチル、フェニル、パラートリル、メタートリル、4-ビニルフェニル等がある。これらのうちで、特に炭素数8以下で直鎖の置換基を有するものとしては、Rとしてはメチル、ビニル、エチル、アリル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、トリフルオロプロピルを挙げることができる。

【0016】前記ケイ素重合体分子を例示すると、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシランを主な原料として、共加水分解によって製造されるレジン、ジメチルジクロロシラン、フェニルトリクロロシランを主な原料として、共加水分解によって製造されるレジン、ジフェニルジクロロシラン、メチルトリクロロシランを主な原料として、共加水分解によって製造されるレジン、ジフェニルジクロロシラン、フェニルトリクロロシランを主な原料として、共加水分解によって製造されるレジン、ジフェニルシランジオール、メチルトリクロロシランを主な原料として、縮合反応と加水分解によって製造されるレジン、ジフェニルシランジオール、フェニルトリクロロシランを主な原料として、縮合反応と加水分解によって製造されるレジン、ジフェニルシランジオール、メチルトリメトキシシランを主な原料として加水分解反応によって製造されるレジンに代表される、所謂、D-Tレジン、フェニルトリクロロシランを主な原料として、加水分解によって製造されるレジン、メチルトリクロロシランあるいはメチルトリメトキシシランを主な原料として、加水分解によって製造されるレジン等のポリシリセスキオキサン型のレジンがある。

【0017】本発明の第1の態様の硬化性組成物において、前記ケイ素水酸基を有する重合体分子として用いることができるもののうち、aが0に等しく、かつ、ケイ素上の有機置換基がメチル、エチル、プロピル、n-ヘキシル、ビニル、アリル等の直鎖の炭化水素基である場合は、全ケイ素原子の10モル%以上がケイ素に直接結合した水酸基（シラノール基）を有するものであり、より好ましくは13モル%以上を有するものである。同様に、aが0に等しくケイ素上の有機置換基がイソプロピル、シクロヘキシル、フェニル、トリル等の分岐の炭化水素基である場合は、本発明の用途に適した重合体分子は全ケイ素原子の10モル%以上のものがケイ素に直接結合した水酸基（シラノール基）を有するものであり、好ましくは20モル%以上のもの、さらに、より好ましくは40モル%以上のものである。また、aが0でない場合、即ち、重合体分子が50モル%以下の $(R_2SiO_{2/2})$ で表されるシロキサン単位を含む場合、この重合体分子中の $(RSiO_{3/2})$ 単位のうちシラノールを有するものが全ケイ素に対して10モル%以上である。硬化

がより迅速に行なわれ、かつ、高硬度の硬化物をあたえるためには、好ましくは $(RSiO_{3/2})$ 単位のうちシラノールを有するものが全ケイ素に対して15モル%以上、殊に $(RSiO_{3/2})$ 単位のRがイソプロピル、シクロヘキシル、フェニル等に代表される分岐炭化水素基である場合は $(RSiO_{3/2})$ 単位のうちシラノールを有するものが全ケイ素に対して30モル%以上である。

【0018】本発明の第2の態様は第一の態様の硬化性組成物において、(i)の重合体分子が、(i) $(RSiO_{3/2})$ のみでなっている所謂ポリシリセスキオキサンであって、Rがメチル、エチル、プロピル、3,3,3-トリフルオロプロピル、n-ブチル、n-ヘキシル、n-オクチル、ビニル、アリル、5-ヘキセニルより選ばれるもので、少なくとも1個のシラノール基を有している $RSiO_{3/2}$ が重合体分子中の全ケイ素の10モル%以上であるもの、(ii) $(RSiO_{3/2})$ のみでなっておりRがイソプロピル、フェニル、メタートリル、パラートリルより選ばれるもので、少なくとも1個のシラノール基を有している $RSiO_{3/2}$ が重合体分子中の全ケイ素の40モル%以上を占めるもの、および(iii) $(R_2SiO_{2/2})_a (RSiO_{3/2})_{1-a}$ (ただし、aは0.2以上0.5以下の数)で表される重合体分子で $R_2SiO_{2/2}$ のRが独立にフェニル基、メチル基から選ばれたものであり $RSiO_{3/2}$ のRがメチル基、フェニル基から選ばれたもので、少なくとも1個のシラノール基を有する $RSiO_{3/2}$ が重合体分子中の全ケイ素の15モル%以上を占めるもの、から選ばれるものよりなる紫外線硬化性組成物である。

【0019】本発明の技術においては、(i)の重合体分子の硬化しやすさはその重合体分子が有するシラノール基の量及び性質と密接に関連しており、フェニル基、イソプロピル基置換 $RSiO_{3/2}$ に見られるように、ケイ素上の有機置換基の立体障害が大きく、シラノール基どうしの接近及び脱水縮合反応が難しい場合は少なくとも1個のシラノール基を有している $RSiO_{3/2}$ が高濃度存在することが必要となる。一方、メチル基、アリル基置換 $RSiO_{3/2}$ に見られるように、ケイ素上の有機置換基の立体障害が小さく、シラノール基どうしの接近及び脱水縮合反応が容易な場合はこの濃度が低くとも十分硬化が進行する。

【0020】本発明の第3の態様は、前記第1又は第2の態様の硬化性組成物を0℃から100℃の間の温度において紫外線照射を行ない、その後必要に応じて0℃から400℃の温度で5時間以内の時間処理し、紫外線照射部位に生成した塩基性化合物の触媒作用により、前記硬化性組成物中の水酸基(OH)の縮合を図り、この硬化性組成物の硬化を図ることである。紫外線の照射時間は特に限定されないが、前記塩基発生物質を有効に利用するためには、照射時間はこの塩基発生物質のかなりの部分、すなわち、10%から100%を分解し塩基性化

合物触媒とするのに十分な時間であることが好ましい。

【0021】本発明の第4の態様は前記第3の態様の硬化方法において紫外線照射時に、前記硬化性組成物と紫外線源との間に遮蔽パターン（マスク）を置き、紫外線照射および後処理の後、無機あるいは有機の溶剤により未硬化の硬化性組成物を溶解除去（現像）し、これによって、硬化物のパターンを形成する方法である。この態様を実行するにあたっては、通常、この硬化性組成物の溶液をスピンドル法、キャスト法、塗布法等の方法で基板上にぬり、溶剤の一部又は全部を除去した後、前記組成物コーティングと紫外線源との間に前記紫外線を遮蔽するいわゆるフォトマスクを置き、照射後、ただちに、又は硬化反応を促進するための後処理ののち、無機又は有機の溶剤で基板を洗い未硬化部分を除去し硬化物のパターンを得ることができると、あるいは、溶剤の乾燥後さらに50°Cから400°Cの間の温度で加熱し、これによって硬化物パターンをさらに硬化することもできる。

【0022】本発明に於て用いることのできる樹脂の種類、樹脂の分子量、分子量分布、軟化点、Si-H官能基の種類、紫外線照射により塩基性化合物を生成する塩基発生物質の種類、添加量、紫外線の種類、紫外線照射時間、紫外線の強度、紫外線照射時の温度、照射時の温度、照射後の架橋反応（後反応）条件すなわち反応温度、後反応時の温度、後反応時間等は互いに相関し、故に、好適な条件を画一的に述べることはできない。しかし、紫外線照射時の温度、および後反応時の温度は樹脂の軟化温度および塩基発生物質の熱分解温度より低くなければならない。また、シラノール基の反応性が高く、紫外線照射により発生した塩基性物質の拡散より十分速く架橋形成が進行するものでなければならない。

【0023】なお、本発明の基本的構成の障害にならないかぎり、本発明の硬化性組成物に第三成分として塩基発生物質、ケイ素水素結合（Si-H）含有高分子化合物及び架橋剤以外のものを添加してもよく、とくに、加熱条件においてレジン内での架橋反応の触媒として作用する成分を添加し、紫外線照射、現像によるパターン形成後、残存ネガティブ部分の硬化をより促進することも可能である。このような例としては、ラジカル反応による硬化を促進する過酸化物、アゾ化合物等のラジカル開始剤、高温でヒドロシリル化反応の触媒活性を発現する遷移金属触媒等を例示することができる。また、これ以外にも特定の機能あるいは物性を有する有機あるいは無機成分を硬化性組成物に溶解あるいは分散添加し、これによって、目的とする機能あるいは物性を付与された硬化物あるいは硬化物パターンを形成することもできる。

【0024】

【実施例】以下に実施例および参考例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下に示す例中の生成物の特性化の記述における²⁹ Si {1H} - NMRはケイ素29核磁気共

鳴スペクトル（プロトンデカップル）を表わす。CDC₁₃は重クロロホルムを表す。核磁気共鳴スペクトルデータの（ ）中にはこのスペクトルの起因する官能基を示した。ケイ素29-NMRスペクトルのケミカルシフトは、外部標準のテトラメチルシラン（CDC₁₃溶液）のケイ素のケミカルシフトを0 ppmとした値である。紫外線照射実験はウシオ電気株式会社のU1S-500Cランプハウス（500ワット水銀-キセノンランプ）及び山下電装株式会社製の紫外線均一照射光源「均一くん」（200ワット水銀-キセノンランプ）を用いて行った。GPCはゲルパーキエーションクロマトグラフを表わし、測定は東ソー（株）製HLC-8020を用いて行なった。

【0025】（参考例1）（ポリ（アリルシリセスキオキサン）レジンの調製）

米国特許4826943にのべられている方法を用い、アリルトリクロロシランから合成した。

赤外吸収3000～3600cm⁻¹（SiOH），1620cm⁻¹（アリル），1380cm⁻¹（Si-アリル），1030cm⁻¹，1090cm⁻¹（Si-O）；

²⁹ Si-NMR（相対強度、官能基）：-58～-65 ppm（0.14, CH₂=CHCH₂SiO(OH), -67～-78 ppm（0.86, CH₂=CHCH₂SiO_{3/2}）（この分析結果からシラノールを有するCH₂=CHCH₂SiO_{3/2}が重合体分子中の全ケイ素の14モル%存在することが分かった）；

GPC（ポリスチレン換算）M_n=2300, M_w=17000。

【0026】（参考例2）（弱酸性条件でのジフェニルシロキサン-メチルシリセスキオキサンコポリマーの合成）

窒素を充填した300mlの三口フラスコに10.09gのメチルトリクロロシランを入れたのち0°Cに冷却した。よく攪拌しながらこれに8.0gのピリジンに溶解した10.95gのジフェニルシランジオールを20分間かけて添加した。反応物を攪拌しながら室温まで昇温し60mlのエーテルを加え、さらに30分間攪拌した。沈殿を濾別し、ポリシロキサンのエーテル溶液を得た。この溶液を14gの水に11gの炭酸水素ナトリウムを溶かしたものを攪拌しながら、これに前記のポリシロキサンのエーテル溶液を10分間かけて滴下した。有機層を分離し、無水硫酸ナトリウムで脱水したのち溶媒を除去し10.4gのレジンを得た。

赤外吸収3000～3600cm⁻¹（SiOH），1429cm⁻¹，1271cm⁻¹，1128cm⁻¹（Si-P），1086cm⁻¹，1037cm⁻¹（Si-O）；¹H-NMR（相対強度、官能基）：-0.2-0.2(0.25, メチル), 2.5-5.0(0.07, シラノール), 6.9-7.8(0.68, フェニル)；

²⁹ Si-NMR（相対強度、官能基）：-35～-46

ppm (0.43, Ph₂SiO), -4.6~-5.8 ppm (0.45, MeSiO(OH), -6.3~-6.7 ppm (0.12, MeSiO_{3/2}) (この分析結果からシラノールを有するCH₃SiO_{3/2}が重合体分子中の全ケイ素の4.5モル%存在することが分かった) ; GPC (ポリスチレン換算) Mn = 108, Mw = 1400.

【0027】(参考例3) (強酸性条件でのジフェニルシロキサン-メチルシリセスキオキサンコポリマーの合成)

窒素を充填した500mlの三口フラスコに42.7gのメチルトリクロロシランを入れたのち0℃に冷却した。よく攪拌しながらこれに37.4gのピリジンに溶解した46.4gのジフェニルシランジオールを10分間かけて添加した。反応物を攪拌しながら室温まで昇温さらに1時間攪拌した。溶液に93mlのトルエンを加え、つぎに、激しく攪拌しながら200mlの水を加え、さらに30分間攪拌した。反応物に200mlのエーテルを加え、有機層を数回水洗した。ヘキサンを加えた後濾過し、これから室温で溶媒を除去し、54.7gのレジンを得た。このレジンをトルエンに溶かし(20%溶液)12時間加熱還流し、この溶液を以後の反応に利用した。

赤外吸収3000~3600cm⁻¹ (SiOH), 1127cm⁻¹ (Si-PH), 1030cm⁻¹, 1090cm⁻¹ (Si-O) ;

²⁹Si-NMR (CDCl₃) : -3.5~-4.7 ppm (0.49, Ph₂SiO), -5.0~-6.0 ppm (0.07, MeSiO(OH), -6.0~-7.0 ppm (0.45, MeSiO_{3/2}) (この分析結果からシラノールを有するCH₃SiO_{3/2}が重合体分子中の全ケイ素の7モル%存在することが分かった) ;

GPC (ポリスチレン換算) Mw = 27000。

【0028】(参考例4) ポリ(メチルシリセスキオキサン)

文献 (S. Nakahamaら, Contemp. Top. Polym. Sci. 1984年、4巻、105ページ; Y. Abeら, J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., 1995年、33巻、751ページ等)記載の方法で、メチルトリメトキシシランを塩酸を用いて加水分解・縮合させることにより、ポリメチルシリセスキオキサンを得た。²⁹Si-NMRスペクトルからシラノール基を有するCH₃SiO_{3/2}が重合体分子中の全ケイ素の2.2モル%存在することがわかった。

GPC分析結果: Mw = 2150で, Mn = 660。

【0029】(参考例5) (メチルシリセスキオキサン-ジメチルシロキサン-フェニルシリセスキオキサン共重合体)

メチルトリクロロシラン(5.0g)、ジメチルジクロロシラン(3.6g)、フェニルトリクロロシラン(8.2g)、トルエン(50ml)よりなる混合物を激

しく攪拌しながらこれに5mlの水を30分間かけて滴下した。室温で30分間攪拌した後、100mlのトルエンを加えこれを脱イオン水で4回洗浄した。有機層に無水硫酸ナトリウムを加え一晩放置した後、濾過し、溶媒を減圧除去し9.2gの白色固体を得た。

GPC: Mn = 1000、シリコン29NMRスペクトルよりT(Me)₂₆D(Me, OH)₇D(Me 2)₂₈T(Ph)₂₇D(Ph, OH)₁₁を得た。ゆえに²⁹Si-NMRスペクトルからCH₃SiO_{3/2}とPhSiO_{3/2}のうち、シラノール基を有するものが、重合体分子中の全ケイ素の1.8モル%存在することがわかった(Phはフェニル基を表す)。

【0030】(参考例6) (シラノール基を多く含むフェニルシリセスキオキサン重合体の合成)

フェニルトリクロロシラン(27g)と80mlのジオキサンの混合物を激しく攪拌しながらこれに7mlの水を40mlのジオキサンに溶解したものを30分間かけて滴下した。室温で1時間攪拌した後、真空下70℃に熱して揮発物を除去した。残渣に100mlのトルエンを加えこれを脱イオン水で4回洗浄した。有機層に無水硫酸ナトリウムを加え一晩放置した後、濾過、溶媒を減圧除去し15.5gの白色固体を得た。

GPC: Mn = 500。

²⁹Si-NMRスペクトルからシラノール基を有するPhSiO_{3/2}が重合体分子中の全ケイ素の6.2モル%存在することが分った(Phはフェニル基を表す)。

【0031】(参考例7) (放射線の作用により塩基を発生する塩基発生物質の合成)

200mlの丸底フラスコに100mlのトルエン、10gの2-ニトロベンジルアルコール、11.4mlのオクチルイソシアネートを入れ、窒素下で2時間加熱還流した。冷却後、反応液を数回水洗し、このようにして得られたトルエン溶液を硫酸ナトリウムで脱水した。硫酸ナトリウムを濾別し、ロータリーエバポレーターにて濾液から溶媒を除去した。得られた固体をヘキサンから2度再結晶し、12.5gのo-ニトロベンジル-o-オクチルカルバメートを淡黄色の針状結晶として得た。

融点70~71℃;

赤外吸収3331cm⁻¹, 1691cm⁻¹。

【0032】(参考例8) (放射線の作用により塩基を発生する塩基発生物質の合成)

100mlの三口フラスコ12gのニフェジピンを入れ、窒素下で50mlのテトラヒドロフランに溶解した。これに1.66gの水素化ナトリウム/オイルディスパージョン(60%NaH)を攪拌しながら添加した。しばらく攪拌したのち、10mlのヨウ化メチルを加え、38℃で1時間攪拌した。これに200mlの酢酸エチルを加え、この有機層を数回水洗した後硫酸ナトリウムで脱水した。硫酸ナトリウムを濾別し、ロータリーエバポレーターにて濾液から溶媒を除去した。得られた固体を20

0m1のMIBKに溶解し、これにヘキサンを加え8.9gのN-メチルニフェジピンを黄色の結晶として得た。融点：18.4～18.7℃；

赤外吸収スペクトル：1690cm⁻¹ (C=O), 1524cm⁻¹ (N—O)；

プロトン-NMRスペクトル (溶媒：CDC13)：2.5 (6H、メチル), 3.3 (3H, N-メチル), 3.6 (6H, O-メチル), 5.7 (1H, C—H), 7.2～7.6 (4H、芳香核C—H)。

【0033】(実施例1) (ポリ(アリルシルセスキオキサン)の光硬化)

(参考例1)に示したポリ(アリルシルセスキオキサン)に(参考例8)で調製した塩基発生物質、N-メチルニフェジピンをレジンに対して、1重量%加えた。この混合物をメチルイソブチルケトンに溶解し、25重量%溶液を調整した。この溶液をポアサイズ0.45ミクロンのフィルターでろ過した後、シリコンウェハーにスピニングコーティングし、80℃で1分間プリベークした。コーティングの膜厚は、1ミクロンであった。プリベーク後、フォトマスクをかさね、200ワットの水銀-キセノンランプで10秒間紫外線を照射した。このシリコンウェハーを150℃、3分間ポストベークした後メチルイソブチルケトンで洗浄し、乾燥すると、フォトマスクのネガに相当するレジンのパターンが得られた。未照射部分には残存レジンは全く認められなかった。6.3ミクロンの分解能が得られていることが分かった。

【0034】(比較例1) (ポリ(アリルシルセスキオキサン)の光硬化)

(参考例1)に示したポリ(アリルシルセスキオキサン)に(参考例7)で調製した塩基発生物質、n-オクチルカルバメートをレジンに対して、10重量%加えた。この混合物をメチルイソブチルケトンに溶解し、25重量%溶液を調整した。この溶液をポアサイズ0.45ミクロンのフィルターでろ過した後、シリコンウェハーにスピニングコーティングし、80℃で1分間プリベークした。コーティングの膜厚は、1ミクロンであった。プリベーク後、フォトマスクをかさね、200ワットの水銀-キセノンランプで10秒間紫外線を照射した。このシリコンウェハーを150℃、3分間ポストベークした後メチルイソブチルケトンで洗浄乾燥したところ、レジンは溶解除去され、フォトマスクのネガが相当するレジンのパターンは得られなかった。

【0035】(実施例2) (ジフェニルシロキサンーメチルシルセスキオキサンコポリマーの光硬化)

(参考例2)に示したジフェニルシロキサンーメチルシルセスキオキサンコポリマーに(参考例8)で調製した塩基発生物質、N-メチルニフェジピンをレジンに対して、1重量%加えた。この混合物をメチルイソブチルケトンに溶解し、25重量%溶液を調整した。この溶液をポアサイズ0.45ミクロンのフィルターでろ過した

後、シリコンウェハーにスピニングコーティングし、80℃で1分間プリベークした。コーティングの膜厚は、1ミクロンであった。プリベーク後、ホトマスクをかさね、200ワットの水銀-キセノンランプで5秒間紫外線を照射した。このシリコンウェハーを100℃、7分間ポストベークした後メチルイソブチルケトンで洗浄し、乾燥すると、フォトマスクのネガに相当するレジンのパターンが得られた。未照射部分には残存レジンは全く認められなかった。20ミクロンの分解能が得られていることが分かった。

【0036】(比較例2) (ジフェニルシロキサンーメチルシルセスキオキサンコポリマーの光硬化)

(参考例2)に示したジフェニルシロキサンーメチルシルセスキオキサンコポリマーに(参考例7)で調製した塩基発生物質、n-オクチルカルバメートをレジンに対して、10重量%加えた。この混合物をメチルイソブチルケトンに溶解し、25重量%溶液を調整した。この溶液をポアサイズ0.45マイクロメーターのフィルターでろ過した後、シリコンウェハーにスピニングコーティングし、80℃で1分間プリベークした。コーティングの膜厚は、1ミクロンであった。プリベーク後、フォトマスクをかさね、200ワットの水銀-キセノンランプで5秒間紫外線を照射した。このシリコンウェハーを100℃、7分間ポストベークした後メチルイソブチルケトンで洗浄乾燥したところ、レジンは溶解除去され、フォトマスクのネガが相当するレジンのパターンが得られなかった。

【0037】(比較例3) (ジフェニルシロキサンーメチルシルセスキオキサンコポリマーの光硬化)

(参考例3)に示したシラノール含量の少ないジフェニルシロキサンーメチルシルセスキオキサンコポリマーに(参考例8)で調製した塩基発生物質、N-メチルニフェジピンをレジンに対して、1重量%加えた。この混合物をメチルイソブチルケトンに溶解し、25重量%溶液を調整した。この溶液をポアサイズ0.45マイクロメーターのフィルターでろ過した後、シリコンウェハーにスピニングコーティングし、80℃で1分間プリベークした。コーティングの膜厚は、1ミクロンであった。プリベーク後、フォトマスクをかさね、200ワットの水銀-キセノンランプで5秒間紫外線を照射した。このシリコンウェハーを100℃、7分間ポストベークした後メチルイソブチルケトンで洗浄乾燥したところ、レジンは溶解除去され、フォトマスクのネガに相当するレジンのパターンが得られなかった。

【0038】(実施例3) (ポリ(メチルシルセスキオキサン)の光硬化)

(参考例4)に示したポリ(メチルシルセスキオキサン)に(参考例8)で調製した塩基発生物質、N-メチルニフェジピンをレジンに対して、1重量%加えた。この混合物をメチルイソブチルケトンに溶解し、25重量

%溶液を調整した。この溶液をポアサイズ0.45マイクロメーターのフィルターでろ過した後、シリコンウェハーにスピンドルコーティングし、80℃で1分間プリベークした。コーティングの膜厚は、1ミクロンであった。プリベーク後、フォトマスクをかさね、200ワットの水銀-キセノンランプで3秒間紫外線を照射した。このシリコンウェハーを100℃、3分間ポストベークした後メチルイソブチルケトンで洗浄し、乾燥すると、フォトマスクのネガに相当するレジンのパターンが得られた。未照射部分には残存レジンは全く認められなかつた。4ミクロンの分解能が得られていることが分かつた。

【0039】(比較例4) (ポリ(メチルシルセスキオキサン)の光硬化)

(参考例4)に示したポリ(メチルシルセスキオキサン)に(参考例7)で調製した塩基発生物質、n-オクチルカルバメートをレジンに対して、10重量%加えた。この混合物をメチルイソブチルケトンに溶解し、25重量%溶液を調整した。この溶液をポアサイズ0.45マイクロメーターのフィルターでろ過した後、シリコンウェハーにスピンドルコーティングし、80℃で1分間プリベークした。コーティングの膜厚は、1ミクロンであった。プリベーク後、フォトマスクをかさね、200ワットの水銀-キセノンランプで3秒間紫外線を照射した。このシリコンウェハーを100℃、3分間ポストベークした後メチルイソブチルケトンで洗浄乾燥したところ、レジンは溶解除去され、フォトマスクのネガが相当するレジンのパターンが得られなかつた。

【0040】(実施例4) (メチルシルセスキオキサン-ジメチルシロキサン-フェニルシルセスキオキサン共重合体の光硬化)

(参考例5)に示したメチルシルセスキオキサン-ジメチルシロキサン-フェニルシルセスキオキサン共重合体に(参考例8)で調製した塩基発生物質、N-メチルニフェジピンをレジンに対して、1重量%加えた。この混合物をメチルイソブチルケトンに溶解し、25重量%溶液を調整した。この溶液をポアサイズ0.45マイクロメーターのフィルターでろ過した後、シリコンウェハーにスピンドルコーティングし、80℃で1分間プリベークした。コーティングの膜厚は、1ミクロンであった。プリ

ベーク後、ホトマスクをかさね、200ワットの水銀-キセノンランプで5秒間紫外線を照射した。このシリコンウェハーを100℃、5分間ポストベークした後メチルイソブチルケトンで洗浄し、乾燥すると、フォトマスクのネガに相当するレジンのパターンが得られた。未照射部分には残存レジンは全く認められなかつた。14ミクロンの分解能が得られていることが分かつた。

【0041】(実施例5) (ポリフェニルシルセスキオキサン重合体の光硬化)

(参考例6)に示した高シラノール含量フェニルシルセスキオキサン共重合体に(参考例8)で調製した塩基発生物質、N-メチルニフェジピンをレジンに対して、1重量%加えた。この混合物をメチルイソブチルケトンに溶解し、25重量%溶液を調整した。この溶液をポアサイズ0.45マイクロメーターのフィルターでろ過した後、シリコンウェハーにスピンドルコーティングし、80℃で1分間プリベークした。コーティングの膜厚は、1ミクロンであった。プリベーク後、ホトマスクをかさね、200ワットの水銀-キセノンランプで0.5秒間紫外線を照射した。このシリコンウェハーを150℃、1分間ポストベークした後メチルイソブチルケトンで洗浄し、乾燥すると、フォトマスクのネガに相当するレジンのパターンが得られた。未照射部分には残存レジンは全く認められなかつた。5ミクロンの分解能が得られていることが分かつた。

【0042】

【発明の効果】 上述の説明からも明らかなように、本発明によって、紫外線の作用により塩基を発生する特定の塩基発生物質と、この塩基の作用でシロキサン結合を形成するシラノール基を有する高分子化合物からなる組成物であって、塩基発生物質がN-置換フェニルジヒドロピリジン誘導体であり、特定のシラノール基を有する高分子化合物がシリコーンレジンであるものは、紫外線による光硬化性および光パターニング性に優れた光硬化性組成物を与える。この技術を用いれば、基盤上に塗布したこの発明の組成物に紫外線を描画手段として、マスクの微細パターンを形成することが可能になり、形成されたパターンは後硬化反応により、絶縁性、耐熱性および耐酸素プラズマ性に優れたシリコーン硬化膜とすることができる。

フロントページの続き

(51) Int.CI. ⁶	識別記号	府内整理番号
G 0 3 F 7/38	5 1 1	
7/40	5 0 1	
H 0 1 L 21/027		
21/312		

		技術表示箇所
F I		
G 0 3 F 7/38	5 1 1	
7/40	5 0 1	
H 0 1 L 21/312	C	
21/30	5 0 2 R	
	5 6 8	

(9)

特開平10-83080

571